

DB44

广东省地方标准

DB 44/ T 1947—2016

固定污染源 挥发性有机物排放连续自动监测系统 光离子化检测器（PID）法技术要求

Stationary emission sources Continuous automatic monitoring system of volatile organic compounds (VOCs) Technical requirements for photoionization detector (PID) method

（发布稿）

2016 - 12 - 02 发布

2017 - 03 - 02 实施

广东省环境保护厅
广东省质量技术监督局

发布

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》，规范固定污染源挥发性有机物连续自动监测系统的性能指标，制定本标准。

本标准规定了固定污染源挥发性有机物连续自动监测系统的技术要求、性能指标和试验方法。

本标准归口管理单位：广东省环境保护厅。

本标准主要起草单位：广东环协科技咨询开发中心、广东伟创科技开发有限公司。

本标准参与起草单位：广东贝源检测技术股份有限公司。

本标准主要起草人：陈青、张创荣、李苑彬、谢小晶、邹耀、许锐杰、李辰、李汉汉、徐芬芬、黄振中。

本标准自 2017 年 3 月 2 日起实施。

本标准由广东省环境保护厅解释。

固定污染源 挥发性有机物排放连续自动监测系统 光离子化检测器（PID）法技术要求

1 适用范围

本标准适用于广东省固定污染源总挥发性有机物排放连续自动监测系统（光离子化检测器法）的应用选型、性能检验及验收。

本标准不适用于电离能较高的挥发性有机物排放监测。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 4793.1 测量、控制和实验室用电气设备的安全要求

GB/T 13306 标牌

HJ/T 212 污染源在线自动监控（监测）系统传输标准

DB 44/814 家具制造行业挥发性有机物排放标准

DB 44/815 印刷行业挥发性有机物排放标准

DB 44/816 表面涂装(汽车制造业)挥发性有机化合物排放标准

DB 44/817 制鞋行业挥发性有机化合物排放标准

DB 44/1837 集装箱制造业挥发性有机物排放标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

光离子化检测器 photo ionization detector, PID

光离子化（PID）是使用紫外灯作为光源，使空气中有机物和部分无机物电离，但空气中的基本成分 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CO 、 CH_4 等不被电离。电离产生的电子和带正电的离子在电场作用下，形成微弱电流，通过检测电流强度来反映该物质的含量。

3.2

挥发性有机物 volatile organic compounds, VOCs

在标准大气压下，沸点低于或等于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的有机化合物，简称 VOCs。

3.3

挥发性有机物排放连续自动监测系统 Continuous Emission Automated Monitoring System for Volatile Organic Compounds, CEAMS- VOCs

对固定污染源排气总 VOCs 进行连续、实时测定所需要的自动监测系统。一般由采样、检测、数据采集和处理等子系统组成。

3.4

测定下限 minimum quantitative detection limit

在限定误差能满足预定要求的前提下,用 CEAMS- VOCs 能够准确定量测定待测物质的最低定量检测限。

3.5

重复性 repeatability

同一操作者使用同一 CEAMS- VOCs 对同一被测对象,在相同的测试条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度。

3.6

响应时间 response time

显示值达到稳定值的 90% 时所需要的时间。

3.7

零点漂移 zero drift

在未进行计划外的维修、保养或调节的前提下,CEAMS- VOCs 按规定的运行时间后,通入零点漂移测试气体,仪器的读数与零输入之间的偏差。

3.8

实际气样比对误差 comparison error of actual air sample

参比方法与 CEAMS- VOCs 法同步测定同一排放源 VOCs 浓度,数据对之差绝对值的平均值与参比方法测定数据的平均值之比。

4 仪器组成

仪器主要包含以下单元:

1) 采样单元:由采样探头、采样管、废气预处理装置和采样泵等组成。将废气进行粉尘过滤及水分干燥后,输送到气体控制器。

2) 气体控制器:由流量计、气路切换电磁阀等部件组成。

3) 分析单元:由光离子化检测器、数据处理器等组成。

4) 控制单元:由数据处理与存储、数据显示与查询、状态显示与查询、通讯等硬件与软件控制系统组成。

5) 其他辅助设备：包括仪器设备所需要的机柜、平台和安装固定装置等。

常见的仪器的基本组成如图 1 所示：

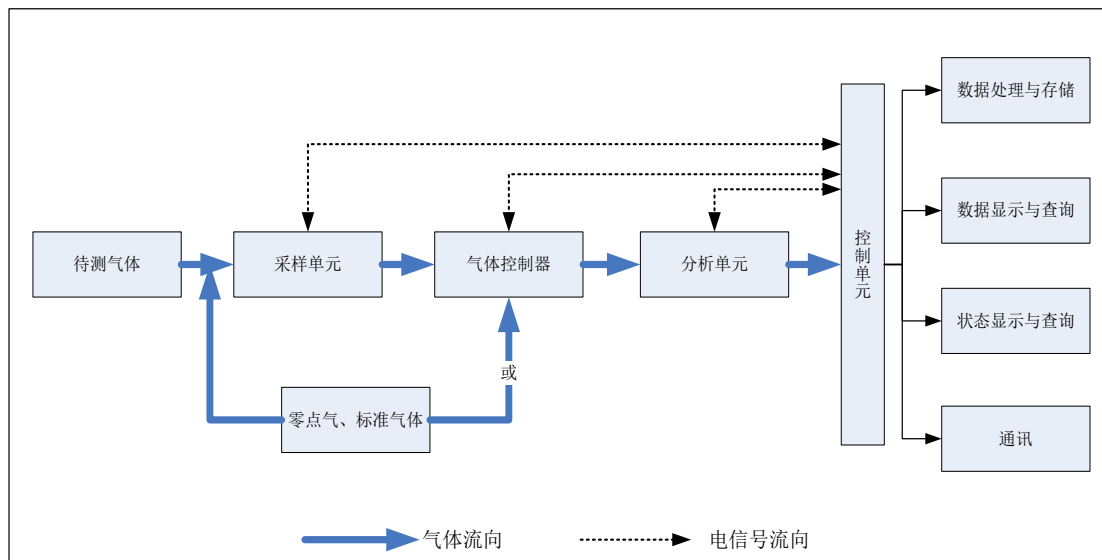


图1 仪器的基本组成单元

5 性能指标及试验方法

5.1 性能指标

表 1 挥发性有机物排放连续自动监测系统的性能指标

项目	性能指标	试验方法
测定下限	$\leq 5 \text{ mg/m}^3$	5.4.1
重复性	$\leq \pm 3\%$	5.4.2
响应时间	$\leq 20 \text{ s}$	5.4.3
零点漂移	$\leq 2 \text{ mg/m}^3$	5.4.4
实际气样比对误差	$\leq 50\%$ ($\text{VOCs} \leq 15 \text{ mg/m}^3$)	5.4.5
	$\leq 35\%$ ($\text{VOCs} > 15 \text{ mg/m}^3$)	

测量范围上限值不低于排放限值的5倍。

5.2 仪器试验条件

5.2.1 环境温度 (0~40) °C

5.2.2 相对湿度 (0~85) %

5.2.3 大气压 (86~106) kPa

5.2.4 供电电压 (AC 220±10%) V

5.2.5 电源频率 (50±0.5) Hz

5.2.6 应无影响仪器正常工作的电场和干扰气体。

5.3 标准气体

5.3.1 零点气：清洁空气。

5.3.2 标准气体：一般用异丁烯标准气体（以下称标准气体）进行校准。

5.4 试验方法

5.4.1 测定下限

待测分析仪器运行稳定后，将浓度为 10 mg/m^3 的标准气体通入分析仪器，每 1min 记录该时间数据 r_i （记为 1 个数据），获得 7 组数据。按公式（1）计算所取得数据的标准偏差 S_0 ，

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad \text{..... (1)}$$

式中：

S_0 ——标准偏差， mg/m^3 ；

\bar{r} ——待测分析仪器测量值的平均值， mg/m^3 ；

r_i ——待测分析仪器第 i 次测量值， mg/m^3 ；

i ——记录数据的序号 ($i=1\sim n$)；

n ——记录数据的总个数 ($n=7$)。

按公式（2）计算测定下限 LOQ ：

$$LOQ=12S_0 \quad \text{..... (2)}$$

5.4.2 重复性

通入浓度为 30 mg/m^3 的标准气体，稳定后记录仪器显示值 A_i 。重复上述测量 7 次，重复性以单次测量的相对标准偏差来表示。取 3 组以上标准气体相对标准偏差的平均值作为仪器重复性的判定值。计算方法如公式（3）：

$$S_r = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} \times 100\% \quad \text{..... (3)}$$

式中：

A_i ——仪器第 i 次测量的显示值；

\bar{A} ——仪器显示值的算术平均值；

n ——测量次数 ($n=7$)。

5.4.3 响应时间

通入浓度为 100 mg/m^3 标准气体，稳定后读取仪器显示值，撤去标准气，通入零点气，仪器显示值稳定后，再通入上述浓度的标准气，同时用秒表记录从通入标准气体瞬时起到稳定值 90% 时所需的时间，重复测量 3 次，取 3 次记录时间的算术平均值作为一组数据，重复测量 3 组数据，再取算术平均值作为仪器的响应时间。

5.4.4 零点漂移

通入零点气，待仪器稳定后，记录仪器显示值 A_{zb} ，然后通入浓度为 100 mg/m^3 的标准气体，仪器稳定后，撤去标准气，再通入零点气，待仪器稳定后，记录仪器显示值 A_{za} ，计算 $\Delta Z_1 = A_{za} - A_{zb}$ ，重复上述步骤 5 次，得到 $\Delta Z_i (i = 2, 3, 4, 5)$ ，取 5 次零点漂移绝对值的最大值作为仪器零点漂移的判定值。

5.4.5 实际气样比对误差

参考 DB44/814、DB44/815、DB44/816、DB44/817、DB 44/1837 标准附录中规定的 VOCs 监测方法，在企业实际排放口对 CEAMS- VOCs 进行比对测试。

1) 参比方法与 CEAMS- VOCs 同步监测，采样口位置应保持一致。CEAMS- VOCs 每分钟记录 1 个监测数据，连续记录至参比方法采样结束，计算与参比方法采样同时段内的平均值并做记录。

2) 计算相同时段内 CEAMS- VOCs 的平均值与参比方法测量值之差，其绝对值与参比方法测定值的比值作为实际气样比对误差。至少重复进行 3 次测量，取平均值作为仪器的判定值。计算实际气样比对误差：

至少选择 3 对数据，按式 (5)、(6) 计算实际气样比对误差：

$$d_i = \overline{RMi - VOCs} \dots\dots\dots (5)$$

$$RA_i = \frac{|d_i|}{RMi} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

$$RA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n RA_i \dots\dots\dots (7)$$

式中： RA ——实际气样比对误差；

d_i ——CEAMS- VOCs 的平均值与参比方法测量值之差；

\overline{VOCs} ——VOCs连续自动监测系统同步测量的平均值 (mg/m^3)；

RM ——参比方法测定值。

6 技术要求

6.1 基本要求

6.1.1 仪器在醒目处应标识产品铭牌，铭牌标识应符合《标牌》(GB/T 13306)的要求。

6.1.2 仪器各部零件应连接可靠，表面无明显缺陷，各操作按键使用灵活，定位准确。

6.1.3 仪器各显示部分的刻度、数字清晰，涂色牢固，不应有影响读数的缺陷。

6.1.4 仪器外壳或外罩应耐腐蚀、密封性能良好、防尘、防水。

6.1.5 主要部件均应有相应的标识和文字说明。

6.2 性能要求

6.2.1 采集单元

应由防腐蚀和低吸附性能的材料构成，不因气样的腐蚀和吸附而对测定结果造成影响，并具有粉尘过滤功能，在废气温度高于40℃、相对湿度大于85%的情况下，建议仪器采取干燥及降温措施。

6.2.2 控制单元

6.2.2.1 应具有异常信息记录（超量程报警、部件故障报警和超标报警等）反馈功能，宜采用声光电等方式报警。

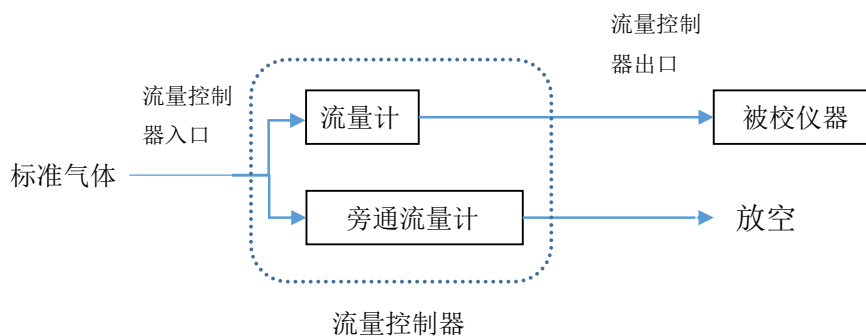
6.2.2.2 应具有采样探头自动净化和管路吹扫功能。

6.2.2.3 应具有断电自动恢复功能。意外情况造成供电中断，供电恢复后，系统应能实现自动启动，自动恢复运行状态并记录出现故障和恢复运行时的时间。

6.2.2.4 数据采集模块应有断电保护UPS装置，在短时间断电时，可及时发送断电信息。

6.2.2.5 应具备标准气体校准功能，并将结果记入运行日志。

6.2.2.6 应具有流量控制器控制功能，由两个气体流量计组成，如下图所示：



6.2.3 分析单元

6.2.3.1 监测模块的输出信号应稳定。

- 6.2.3.2 污染物浓度表示单位以 mg/m^3 计。
- 6.2.3.3 对传感器非线性部分应采用软件矫正。
- 6.2.3.4 分析单元气体室防腐, 保持清洁、恒温。
- 6.2.3.5 光源寿命应 ≥ 6000 h。

6.2.4 数据采集、处理和数据通讯

仪器应具有记录、存储、显示、数据处理、数据输出、打印、故障告警、安全管理和数据、图文传输功能。仪器应设置通信接口, 提供网络接入功能, 向有关部门定时传输数据和图表, 并随时接收数据查询。定时发送时钟命令并校准时钟。传输协议应符合 HJ/T212 的要求。

6.2.5 数据查询和检索

显示仪器现场工作状态, 可设置条件查询和显示历史数据, 打印告警信息和各种图表, 实时显示污染物排放数据和相关挥发性有机物参数。能显示和打印分钟、小时、日、月数据, 能生成小时、日、月报表, 报表应给出最大值、最小值、平均值及参加统计的样本数。

6.3 安全要求

- 6.3.1 仪器外部结构应符合GB 4793.1的相关规定, 电源引入线与机壳之间的绝缘电阻应不小于 $20\text{ M}\Omega$ 。
- 6.3.2 仪器应设有漏电保护装置, 防止人身触电。
- 6.3.3 仪器应良好接地, 防止雷电对仪器造成损坏。
- 6.3.4 仪器应具有防爆功能, 防爆等级达到EXd II C T6。

7 系统安装和运行管理

7.1 系统安装

7.1.1 CEAMS-VOCs 采样位置应选择在气流稳定的断面, 安装位置前直管段的长度必须大于安装位置后直管段的长度, 测量点位位于或接近排气筒断面的中心区域, 并与参比方法采样位置保持一致。

7.1.2 在室内安装 CEAMS-VOCs 测试和数据采集、处理子系统时, 室内保持环境清洁, 相对湿度 $\leq 85\%$, 室温在 $5\text{-}30^\circ\text{C}$ 间。

7.2 运行管理

7.2.1 调试

- 7.2.1.1 在现场完成 CEAMS-VOCs 安装、初调后, 仪器各项性能参数符合有关性能指标要求。
- 7.2.1.2 调试时间为 7 天, 期间定期进行相关性能指标检查, 当超过规定指标时, 则应调整仪器。
- 7.2.1.3 如果因排放源或供电原因造成调试中断, 恢复正常后, 继续进行运行调试, 累计运行调试时间不少于7天。
- 7.2.1.4 如果因 CEAMS-VOCs 故障, 应重新开始运行调试。

7.2.2 交付运行

- 7.2.2.1 定期用零点气和标准气体调校 CEAMS-VOCs 系统。
- 7.2.2.2 定期进行实际气样比对误差测试, 测试结果应符合相关性能指标要求。

7.2.2.3 定期检查和更换粉尘过滤系统的滤料，定期检查更新标准气体。

8 参比方法要求

家具行业、印刷行业、表面涂装（汽车制造业）、制鞋行业、集装箱制造业应按其对应的广东省排放标准DB44/814、DB44/815、DB44/816、DB44/817、DB 44/1837、附录中的VOCs监测方法作为参比方法，其他行业可参照上述监测方法作为参比方法。

9 操作说明书

仪器的操作说明书应至少包括以下内容：仪器原理、仪器构造图、测试流程图、现场安装条件及方法、仪器操作方法、部件标识及注意事项、有毒有害物品（部件）警告标识、仪器校准等使用方法，常见故障处理、日常维护说明等。

参考文献

GB/T 9969 工业产品使用说明书 总则

GB/T16157-1996 固定污染源废气排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

JJF 1172 挥发性有机物光离子化检测仪校准规范

HJ/T 75-2007 固定污染源废气有机废气排放连续监测技术规范

HJ/T 76-2007 固定污染源废气有机废气排放连续监测技术要求及检测方法（试行）

HJ168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则

HJ 734-2014 固定污染源废气有机废气挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法

CCAEP1-RG-Y-024-2013 环保产品认证实施规则-挥发性有机化合物检测仪